# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	1 3 OCT 2004
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 15 593.7

**Anmeldetag:** 

05. April 2003

Anmelder/Inhaber:

DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart/DE

Bezeichnung:

Abgasnachbehandlungseinrichtung und

-verfahren

IPC:

A 9161

F 01 N, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im\_Auftrag



10

DaimlerChrysler AG

Ulla Bonn 28.03.2003

#### Abgasnachbehandlungseinrichtung und -verfahren

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Abgasnachbehandlung für mobile Anwendungen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 11.

Für die Nutzung von Kraftfahrzeugen mit Otto- und insbesondere Dieselmotoren ist die Einhaltung entsprechender gesetzlicher Emissionsvorschriften unabdingbar. In diesem Zusammenhang wird die katalytische NO<sub>X</sub>-Reduktion mit Wasserstoff als vorteilhaft angesehen. Diese katalytische Entfernung von Stickoxiden aus den Verbrennungsabgasen von Kraftfahrzeugen wird unter Einsatz von Wasserstoff an geeigneten Katalysatoren nach der Reaktion 2NO +  $2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$  durchgeführt.

Bei einem Teil der bekannten Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden nach der NO<sub>x</sub>-Reduktion wird der für die Reaktion benötigte Wasserstoff im Fahrzeug mitgeführt, z.B. über Drucktanks, Flüssig-Wasserstofftanks oder Metallhydridspeicher. An diesem Verfahren ist nachteilig, dass für die Wasserstoffmitführung große, schwere Behälter benötigt werden, die darüber hinaus eine eng limitierte Kapazität aufweisen, so dass kurze Nachfüllintervalle notwendig sind.

In der EP 537 968 Al ist eine Vorrichtung zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden in Abgasen von Kraftfahrzeugen unter Zufuhr von Wasserstoff bekannt. Die Wasserstofferzeugung erfolgt an Bord des Kraftfahrzeugs durch partielle Oxidation oder Reformierung von Methanol an einem entsprechendem Katalysator. Das Aufheizen der Katalysatoren erfolgt dadurch, dass sie in dem heißen Abgasstrom des Motors angeordnet sind.

10

15

20

30

35

Aus der DE 101 20 097 Al ist eine Abgasreinigungsanlage in einem Fahrzeug mit einem Reformierungsreaktor zur Extraktion von Wasserstoff aus Kraftstoff bekannt, bei welcher der Wasserstoff einem Abgasstrom einer Abgasleitung einer Brennkraftmaschine stromauf eines Abgaskatalysators zuführbar ist. Der Reformierungsreaktor weist eine Zuführeinrichtung für Sauerstoff und/oder Wasser auf und ist mit einem Nebenzweig der Abgasleitung verbunden, wobei Sauerstoff und Wasser zur Reformierung in Form eines Abgasteilstroms über den Nebenzweig zuführbar sind.

Um die Anordnung der jeweiligen Komponenten zur Abgasreinigung in den vorgenannten Patentdokumenten realisieren zu können, muss ein entsprechender großer Bauraum für die Abgasnachbehandlungsvorrichtung vorgesehen werden, die daher relativ unhandlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Angabe eines Verfahrens bzw. einer Vorrichtung zur Abgasnachbehandlung, mit welcher sich eine Bauraumoptimierung im Hinblick auf eine kompaktere Bauweise realisieren lässt.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasnachbehandlungseinrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eines Abgasnachbehandlungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 11.

Die erfindungsgemäße Abgasnachbehandlungseinrichtung mit einer Reformierungseinheit zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserdampfreformierung, partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Mischformen davon zeichnet sich dadurch aus, dass die Reformierungseinheit direkt im Hauptabgasstrom eines Verbrennungsmotors angeordnet ist. Der für die Reformierung notwendige Wasserdampf und Restsauerstoff stammen bevorzugt aus dem Abgas. Die Bereitstellung der erforderlichen Reduktionsmittel besteht darin, die vorwiegend mager betriebene Verbrennungseinrichtung, deren Abgas nachbehandelt wird, kurzzeitig auf Fettbetrieb umzustellen, wodurch eine Refor-

10

15

20

25

mierung mittels erfindungsgemäßem Reformierungsreaktor mit den im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffen ermöglicht wird. Hierzu sind bereits verschiedene spezifische Maßnahmen zur Steuerung des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses, auch kurz als Luftverhältnis  $\lambda$  bezeichnet, vorgeschlagen worden, siehe z.B. die Offenlegungsschriften EP 0 560 991 A1 und DE 196 26 835 A1.

In der Reformierungseinheit findet unter Anwesenheit von Restsauerstoff eine exotherme partielle Oxidation bzw. unter Abwesenheit von Sauerstoff eine endotherme Dampfreformierung statt. Die Kombination beider Prozesse, die eine ausgeglichene Wärmebilanz kennzeichnet, bezeichnet man als autotherme Reformierung. Der Reformierungsreaktor kann ferner auch als sogenannter autothermer Reformierungsreaktor, kurz ATR-Reaktor, betrieben werden.

Bei der Reformierung werden die Kohlenwasserstoffe im Abgas im wesentlichen in ein CO- und  $H_2$ -haltiges Gasgemisch (Synthesegas) umgewandelt. Die hier vorliegenden Reduktionsmittel Wasserstoff ( $H_2$ ), Kohlenmonoxid (CO) und/oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) werden im weiteren zur Reduzierung von Stickoxiden eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren zur Abgasnachbehandlung erlauben durch den Einsatz eines Reformierungsreaktors bzw. einer Reformierungseinheit im Abgasvollstrom eine Optimierung der Synthesegasausbeute im Fettbetrieb, welche in äußerst vorteilhafter Weise zu einer Verbesserung der  $NO_{X^-}$  und Schwefel-Regeneration der  $NO_{X^-}$  Speicherkatalysatoren sowie zu einer Reduzierung der auftretenden HC-Emissionen führt. Zusätzlich kann die  $NH_3$ -Ausbeute im Fettbetrieb auf dem  $NO_{X^-}$ Speicherkatalysator optimiert werden.

35

30

Ein zyklischer Fettbetrieb kann entweder innermotorisch (z.B. Kraftstoffnacheinspritzung in den Brennraum des Verbrennungs-

10

15

20

30

35

motors oder Androsselung), durch eine Sekundäreinspritzung in den Abgasstrom vor dem Reformierungsreaktor und/oder durch eine Kombination von beidem realisiert werden. Im Fettbetrieb anfallendes  $NO_{\rm X}$  wird unter den Bedingungen der Reformierung weitgehend reduktiv abgebaut.

Im Magerbetrieb verhält sich der Reformierungsreaktor wie ein im Abgasbereich üblicher Oxidationskatalysator, der im sauerstoffreichen Abgas die gasförmigen Emissionen (HC, CO, NO $_{\rm X}$ ) reduziert. Um einen schnellen Kaltstart zu ermöglichen, kann die Reformierungseinheit mit einer Beheizungsfunktion, z.B. elektrisch, mittels Flammglühkerze, etc., ausgestattet sein.

Optional kann gemäß Anspruch 9 nach der Reformierungseinheit eine Abgasrückführung vorgesehen sein. Im Fettbetrieb ( $\lambda$ <1) kann somit Reformat der motorischen Verbrennung zugeführt werden. Dies führt in vorteilhafter Weise zu einer Verminderung der Rohemissionen und gleichzeitig zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch.

In einer Weiterbildung nach Anspruch 2 ist im Hauptabgasstrom stromab der Reformierungseinheit der mindestens eine Abgaska-NOxein bevorzugt angeordnet, der Speicherkatalysator ist, welcher bei Durchströmung mit magerem Abgas dem Abgas Stickoxide durch Speicherung entzieht und bei Durchströmung mit reduzierendem Abgas durch Reduktion der gespeicherten Stickoxide  $N_2$  erzeugt. Zusätzlich kann durch die Wahl geeigneter Betriebsparameter NH3 erzeugt werden. Des Weiteren ist stromab des  $NO_X$ -Speicherkatalysators mindestens ein weiterer Abgaskatalysator angeordnet, der bevorzugt ein SCR-Katalysator ist, welcher im Abgas enthaltene Stickoxide unter Verwendung von NH3, welches mittels Stickoxidspeicherkatalysator erzeugt wurde, reduziert bzw. überschüssiges  $\mathrm{NH}_3$ einspeichert und danach im Magerbetrieb als Reduktionsmittel zur Verfügung stellt.

In einer Ausgestaltung nach Anspruch 3 ist im Hauptabgasstrom stromab der Reformierungseinheit der mindestens eine Abgaska-

talysator angeordnet, der bevorzugt ein SCR-Katalysator ist, welcher im Abgas enthaltene Stickoxide unter Verwendung von NH $_3$ , welches mittels Stickoxidspeicherkatalysator erzeugt wurde, reduziert. Ferner ist stromab des SCR-Katalysators mindestens ein weiterer Abgaskatalysator angeordnet, der bevorzugt ein NO $_x$ -Speicherkatalysator ist, welcher bei Durchströmung mit magerem Abgas dem Abgas Stickoxide durch Speicherung entzieht und bei Durchströmung mit reduzierendem Abgas durch Reduktion der gespeicherten Stickoxide N $_2$  erzeugt.

Der Einsatz von Stickoxidspeicherkatalysatoren, auch als NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren oder NO<sub>x</sub>-Adsorberkatalysatoren bzw. abgekürzt als NSK bezeichnet, ist zur nachmotorischen Stickoxidminderung bei mager betriebenen Brennkraftmaschinen allgemein bekannt. Magerbetriebsphasen der Brennkraftmaschine entsprechen Adsorptionsphasen des Stickoxidspeicherkatalysators, in welchen er Stickstoffmonoxid (NO) in Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) oxidiert und als Nitrate zwischenspeichert. Während kurzzeitiger, periodischer Regenerations- bzw. Desorptionsphasen wird der Stickoxidspeicherkatalysator von den eingespeicherten Nitraten befreit, indem diese zu Stickstoffdioxid und anschließend Stickstoffmonoxid umgewandelt werden. Letzteres wird dann durch geeignete Reduktionsmittel zu Stickstoff reduziert.

Bei diesem abwechselnden Adsorptions-/Desorptionsbetrieb sind einige Problempunkte zu beachten. So können abhängig von der Katalysatortemperatur, der Abgaszusammensetzung und der Materialzusammensetzung des Stickoxidspeicherkatalysators in der Regenerationsphase erhebliche Mengen des Schadgases Ammoniak (NH<sub>3</sub>) durch Reaktion von Wasserstoff mit Stickstoffmonoxid und/oder Stickstoffdioxid entstehen. Beim Übergang von magerer auf fette Abgasatmosphäre besteht die Gefahr eines unerwünschten Stickoxid-Durchbruchs aufgrund schlagartiger Nitratzersetzung, wenn nicht ausreichend rasch Reduktionsmittel in entsprechender Menge bereitgestellt wird. Beim Übergang

15

von fetter auf magere Abgasatmosphäre kann durch exotherme Verbrennungsreaktionen eine Erwärmung des Stickoxidspeicherkatalysators mit der Folge auftreten, dass bereits gebildete Nitrate wieder zersetzt und vorübergehend nicht mehr eingespeichert werden können, was einen unerwünschten Stickoxid-Schlupf verursachen kann. Eine effiziente Stickoxidminderung ist mit dieser  $NO_x$ -Speicherkatalysatortechnik auf einen relativ schmalen Temperaturbereich etwa zwischen 200°C und 400°C begrenzt, da bei geringerer Temperatur die Oxidation von NO zu  $NO_2$  gehemmt ist und bei höherer Temperatur die gebildeten Nitrate nicht mehr stabil in signifikanter Menge gespeichert werden können und sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO und NO2 zunehmend auf die Seite des Stickstoffmonoxids verschiebt. Erfindungsgemäß ergibt sich durch die Bereitstellung von Synthesegas günstigerweise eine verbesserte NOx-Regeneration bei niedrigerer Temperatur, welche sich wiederum vorteilhaft auf das Alterungsverhalten und die Effizienz des  $NO_x$ -Speicherkatalysators auswirkt.

Typische  $NO_X$ -Speicherkatalysatoren enthalten Erdalkali- und Alkalimetalle, die für ihre Stickoxid-Speicherfähigkeit bekannt sind. Unter mageren Bedingungen werden die Stickoxide wie folgt umgesetzt:

25 
$$2NO + O_2$$
  $\rightarrow 2NO_2$  (Pt-Katalysator)  
 $4NO_2 + O_2 + 2BaCO_3 \rightarrow 2Ba(NO_3)_2 + 2CO_2$ 

Unter fetten Abgasbedingungen wird Stickstoffdioxid wieder aus dem Speicher desorbiert und direkt mit dem im Abgas vor-30 handenen Kohlenmonoxid zu Stickoxid umgesetzt:

$$2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{BaCO}_3$$
  
 $2\text{NO}_2 + 4\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 \text{ (Pt, Rh-katalysiert)}$ 

Die Umschaltzeiten zwischen Mager- und Fettbetrieb des Motors hängen von der eingesetzten Speichermaterialmenge, den  $NO_X$ -Emissionen und den für alle katalysierten Reaktionen typischen Parametern, wie Gasdurchsatz und Temperatur, ab.

5

10

15

Ein weiterer Problempunkt ist bei Verwendung schwefelhaltiger Schwefelvergiftung sogenannte Kraftstoffe die Speicherkatalysators durch Einspeichern von Sulfaten, die gegenüber den Nitraten stabiler sind und sich in den  $NO_x$ -Regenerationsphasen nicht zersetzen. Sulfatentfernung Zur werden daher üblicherweise von Zeit zu Zeit spezielle Desulfatisierungsphasen bei erhöhter Abgastemperatur und fetter Abgaszusammensetzung durchgeführt, siehe z.B. die Offenlegungsschrift DE 198 27 195 Al. Auch hier ergibt sich gemäß der Erfindung durch die Bereitstellung von Synthesegas günstigerweise beim NOx-Speicherkatalysator eine Schwefel-Regeneration bzw. -entfernung bei ebenfalls niedrigerer Temperatur, welche sich wiederum vorteilhaft auf das Alterungsverhalten des  $NO_x$ -Speicherkatalysators auswirkt. Bei der Desulfatisierung kann das Schadgas Schwefelwasserstoff  $(H_2S)$  entstehen, dessen Emission vermieden werden sollte. Dazu wird z.B. in der Patentschrift DE 100 25 044 C1 eine Zufuhr von Sekundärluft in den Abgasstrang während der Desulfatisierungsphasen vorgeschlagen, um den Schwefelwasserstoff in einem nachgeschalteten Oxidationskatalysator zu oxidieren.

25

30

35

20

In einer entsprechenden Steuerungseinheit, die z.B. auch zur Steuerung der Verbrennungseinrichtung, wie einer Brennkraftmaschine, dienen kann, sind bevorzugt Funktionen implementiert, die über die Notwendigkeit und Möglichkeit einer gezielten NH3-Erzeugung entscheiden und die Betriebsparameter, insbesondere die Dauer und Anfettungstiefe bei der NSK-Regeneration, geeignet vorgeben. Typischerweise kann die NH3-Bildung durch ein kleineres Luftverhältnis und eine längere Regenerationsdauer verstärkt werden, sofern die Temperatur des NOx-Speicherkatalysators im Bereich möglicher NH3-Bildung liegt. Darüber hinaus kann der Betrieb der Verbrennungsein-

richtung während der NSK-Regeneration in an sich bekannter Weise so eingestellt werden, dass eine hohe  $NO_x$ -Rohemission derselben erzielt und dadurch die  $NH_3$ -Bildung am  $NO_x$ -Speicherkatalysator weiter verstärkt wird.

Durch geeignete Anordnung der Komponenten kann die auftretende maximale Temperaturbelastung der einzelnen Komponenten den spezifischen Erfordernissen angepasst werden. Zudem kann durch geeignete Anordnung sichergestellt werden, dass die Temperaturen der einzelnen Komponenten im Fahrbetrieb in einem für die jeweilige Funktion günstigen Bereich liegen. Der für die Regeneration des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators erforderliche Fettbetrieb kann durch innermotorische Maßnahmen oder eine zusätzliche nachmotorische Einbringung von Reduktionsmitteln (z.B. Kraftstoff in den Abgasstrang vor dem Reformer), im weiteren als Sekundäreinspritzung bezeichnet, realisiert werden.

Die nachmotorische Zufuhr von Reduktionsmittel stromaufwärts des  $NO_x$ -Speicherkatalysators kann auch dazu genutzt werden, bei Motorbetrieb mit magerem Abgas fette Bedingungen zur NSK-Regeneration einzustellen. Dies geschieht vorzugsweise bei Motorbetrieb zwischen  $\lambda=1.0$  und  $\lambda=1.2$ , da andernfalls die zuzuführende Reduktionsmittelmenge zu groß ist. Hierbei ergibt sich als Vorteil, dass üblicherweise im Bereich zwischen  $\lambda=1.0$  und  $\lambda=1.2$  eine hohe  $NO_x$ -Rohemission auftritt, während diese bei Luftverhältnissen  $\lambda<1$  deutlich niedriger ist. Somit kann dieses Verfahren dazu dienen, bei der NSK-Regeneration eine hohe  $NO_x$ -Emission und damit eine starke  $NH_3$ -Bildung zu erzielen.

Zur Vermeidung hoher CO- und HC-Emissionen während NSK-Regenerationen mit  $\lambda<1$  kann vor einem nachgeschalteten Oxidationskatalysator bei Bedarf eine Sekundärlufteinblasung erfolgen. Die Sekundärluft kann z.B. durch eine elektrisch an-

getriebene Sekundärluftpumpe oder einen Kompressor bereitgestellt werden oder bei aufgeladenen Motoren nach Verdichter entnommen werden.

Ein weiteres bekanntes Abgasnachbehandlungsverfahren ist das 5 sogenannte selektive katalytische Reduktionsverfahren, abgekürzt als SCR-Verfahren bezeichnet. Hierbei wird dem Abgas zwecks Stickoxidreduktion ein selektiv wirkendes Reduktionsmittel zugegeben, typischerweise Ammoniak. Der Ammoniak wird in einem entsprechenden Denitrierungskatalysator, abgekürzt 10 als SCR-Katalysator bezeichnet, zwischengespeichert und von diesem dazu verwendet, im Abgas enthaltene Stickoxide  $(NO_x)$ katalytisch unter Bildung von Stickstoff und Wasser zu reduzieren. Die Effektivität von SCR-Katalysatoren ist bei niedrigeren Temperaturen stark vom Verhältnis NO/NO2 abhängig, 15 mit einem Effektivitätsmaximum bei einem  $NO_2$ -Anteil von ca. 50% für Temperaturen unterhalb von 200°C und deutlich reduzierter Effektivität bei geringerem NO2-Anteil. Bei höheren Temperaturen oberhalb von ca. 400°C wird die Stickoxidreduktion durch Oxidation von Ammoniak limitiert, außerdem nimmt 20 mit zunehmender Temperatur die Ammoniak-Speicherkapazität des SCR-Katalysators ab. Insgesamt ergibt sich für solche SCRein taugliches Temperaturfenster zur effizienten Stickoxidminderung von etwa 250°C bis etwa 550°C. Katalysatoren unterliegen einer thermischen Alterung und 25 sollten nicht mit Temperaturen über ca. 700°C bis 750°C belastet werden. Durch das im SCR-Katalysator gespeicherte  $\mathrm{NH_{3}}$ können die Magerphasen verlängert werden und führen damit vorteilhafterweise zu einer Kraftstoffeinsparung und gleichzeitig zu einem verbesserten Alterungsverhalten des NSK-30 Katalysators. Es hat sich gezeigt, dass der SCR-Katalysator auch eingesetzt werden kann, um eine beispielsweise bei der Desulfatisierung entstehende H<sub>2</sub>S-Emission zu vermeiden. Versuche haben ergeben, dass ein SCR-Katalysator aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften auch bei fetter Abgaszusammenset-35

10

15

20

25

30

zung ( $\lambda$ <1) bei der Desulfatisierung auftretenden Schwefelwasserstoff zu SO<sub>2</sub> oxidieren kann. Hierdurch kann eine unangenehme Geruchsbelästigung vermieden werden.

Als weitere Besonderheit können SCR-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) schenspeichern und diese, sofern sie Vanadiumpentoxid  $(V_2O_5)$ enthalten, bei fetten Bedingungen ( $\lambda < 1$ ) auch oxidieren. Hierdurch kann üblicherweise der Reduktionsmittel-Durchbruch bei der NSK-Regeneration vermindert werden und aufgrund seiner Eigenschaft, bei niedrigen Temperaturen auch Kohlenwasserstoffe zu speichern ferner zu einer Verringerung der HC-Emissionen nach dem Kaltstart beitragen. Insbesondere die Emission von möglicherweise krebserregenden Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol kann verringert werden, die bei fetten Bedingungen am  $NO_x$ -Speicherkatalysator entstehen können. Die bei niedrigen Temperaturen gespeicherten HC werden bei höheren Temperaturen wieder freigesetzt und können am SCR-Katalysator oder einem nachgeschalteten Oxidationskatalysator oxidiert werden. Die zur Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen am SCR-Katalysator notwendigen hohen Temperaturen führen jedoch zu einer Verschlechterung des Alterungsverhaltens. Dieses kann durch die Erfindung überwunden werden, da durch den Einsatz der Reformereinheit im Vollstrom, die gleichzeitig als Reformer oder Reformaterzeugungseinheit fungiert, kann der Synthesegasanteil im Fettbetrieb erhöht werden bei gleichzeitiger Verringerung der HC-Emissionen. Dies führt als ein weiterer Vorteil zu einem verbesserten Alterungsverhalten des SCR-Katalysators.

Typische SCR-Katalysatoren enthalten  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$  und wenigstens eine der Komponenten aus der Gruppe Wolframoxid, Molybdänoxid, Siliciumdioxid und Zeolithe.

10

20

25

30

In einer weiteren vorteilhaften Ausbildung nach Anspruch 10 zur nachmotorischen Partikelminderung ist die Reformierungseinheit als katalytischer Rußpartikelfilter ausgebildet. Dieser katalytisch aktive Dieselpartikelfilter ist als Wanddurchströmer ausgeführt. Die Reformierungseinheit dient somit in äußerst vorteilhafter Weise gleichzeitig zum einen als Reformer, zum anderen als Partikelfilter. Dies führt neben der Anordnung im Vollstrom und dem Wegfall einer zusätzlichen Filtereinheit zu einer wesentlich kompakteren Bauweise. Durch die Kombination bzw. Integration von zwei der genannten Funktionalitäten in einem Bauteil kann außerdem eine deutliche Reduzierung des Bauraumbedarfs erzielt werden.

Dieser Partikelfilter hält die emittierten Partikel mit einer 15 hohen Effektivität zurück. Eine Regeneration des Filters kann durch verschiedene Maßnahmen erreicht werden. Da Dieselruß bei erhöhten Temperaturen abbrennt, kann man zum einen die Abgastemperaturen (z.B. durch Kraftstoffnacheinspritzung in den Abgasstrang) bzw. die Filtertemperaturen erhöhen oder zum anderen die Rußzündtemperaturen durch eine katalytische Beschichtung oder durch die Additivierung des Kraftstoffs erniedrigen auf Bereiche < 400°C, wobei die Reduktion der Zündtemperatur zu einer Verkürzung der notwendigen Nacheinspritzzeit bzw. zu einer Reduktion der Nacheinspritzmenge führt. Eine Kombination verschiedener Regenerationsmethoden ist ebenso möglich. Generell sind beschichtete Partikelfilter im Hinblick auf Emissionen während der Regenerationsphase einer Additivierung des Kraftstoffs deutlich überlegen. Beim Abbrennen der Rußschicht, für die Abgastemperaturen oberhalb von 550°C erforderlich bildet sind, bildet sich aus dem Ruß CO2 und Wasserdampf. Soweit das den Partikelfilter erreichende Abgas  $NO_2$  enthält, erfolgt auch bereits im Temperaturbereich von etwa 250°C bis 400°C eine Rußoxidation durch Reaktion mit  $NO_2$  (CRT-Effekt).

10

15

20

25

30

Die gleichzeitig als Partikelfilter fungierende Reformierungseinheit enthält als Trägermaterial eines Abgaskatalysatoren einen keramischen Monolithen, beispielsweise aus Cordierit, einer Keramik mit der Summenformel 2MgO x  $2Al_2O_3$  x 5SiO2, Siliciumcarbid (SIC) oder andere geeignete Materialien. Die katalytische Beschichtung enthält im wesentlichen Trägeroxide, weitere oxidische Komponenten, wie z.B Ceroxid und Edelmetalle, die als wässrige Beschichtung, auch Washcoat genannt, auf den keramischen Monolithen aufgebracht werden. Als Trägeroxide können beispielsweise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolithe oder Mischungen davon verwendet werden, wobei ferner Elemente der Seltenen Erden oder Zr, auch in Form von Oxiden, zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche vorhanden sein können. In der Praxis haben sich besonders die Edelmetalle als wirksame Katalysatoren herausgestellt, insbesondere Pt, Rh, Pd, Ir, Ru sowie Ni.

Die Aufheizung des  $\mathrm{NO}_{\mathbf{x}}$ -Speicherkatalysators zur Desulfatisierung sowie des Partikelfilters zur thermischen Regeneration Kraftstoffinnermotorische Maßnahmen, u.a. durch nacheinspritzung in den Brennraum, erfolgen. Die Regeneration  ${\rm des}\ {\rm NO_x}{\rm -Speicherkatalysators}$  erfolgt mittels  ${\rm des}\ {\rm im}\ {\rm Reformer}$ entstandenen  $H_2$  und CO. Neben der gezielt erhöhten Abgastemperatur führen im Abgas verbleibende, unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe zu einer zusätzlichen Exothermie auf einem optional motornah angeordneten Katalysator, wodurch die Abgastemperatur weiter angehoben wird. Zusätzlich oder alternativ kann auch eine Zufuhr von Reduktionsmitteln (z.B. Kraftstoff) im Abgasstrang direkt vor der oder vor den aufzuheizenden Komponenten bzw. vor einem diesen Komponenten vorgeschalteten Oxidationskatalysator erfolgen. Dies hat den Vorteil, dass die Wärmeverluste durch Aufheizung weiterer vorgeschalteter Komponenten sowie Wärmeverluste durch Abküh-

10

15

20

25

lung in der Abgasleitung verringert werden. Hierdurch wird der Energieaufwand und damit der Kraftstoff-Mehrverbrauch für die Aufheizung auf ein Minimum beschränkt. Ein weiterer Vorteil ist, dass auf diese Weise weitere vorgeschaltete Komponenten nicht mit hohen Abgastemperaturen belastet werden und somit deren thermische Alterung auf ein Minimum beschränkt werden kann. Außerdem wird vermieden, dass weitere vorgeschaltete Komponenten, z.B. ein vorgeschalteter NOx-Speicherkatalysator, aufgrund der Aufheizung das für eine gute Effizienz erforderliche Temperaturfenster verlassen.

Im Fall eines katalytisch beschichteten Partikelfilters bedass die Kraftstoffsteht ein weiterer Vorteil darin, Umsetzung wegen der hohen Wärmekapazität des Partikelfilters auch beispielsweise nach längeren Schubphasen des Verbrennungsmotors mit niedriger Abgastemperatur weiterhin möglich ist. Bei einem konventionellen Katalysator besteht dagegen die Gefahr, dass aufgrund der geringen Wärmekapazität die Temperatur unter vergleichbaren Bedingungen unter die Anspringtemperatur sinkt und somit keine katalytische Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mehr möglich ist. Generell sind statt der Zufuhr von Reduktionsmittel (z.B. Kraftstoff) vor einem Katalysator auch andere Verfahren zur Aufheizung anstelle der nachmotorischen Zufuhr von Reduktionsmittel möglich. Wie beieine elektrische Beheizung des Partikelfilspielsweise ters/Reformers als in der Praxis übliche Maßnahmen zu nennen.

In einer weiteren Besonderheit nach Anspruch 4 ist im Hauptabgasstrom stromab des Reformierungsreaktors der mindestens eine Abgaskatalysator angeordnet, wobei der Abgaskatalysator die Funktionen eines  $NO_x$ -Speicher- und SCR-Katalysators aufweist. Durch die Kombination bzw. Integration beider Funktionalitäten in einem Bauteil kann wiederholt eine deutliche Reduzierung des Bauraumbedarfs erzielt werden.

30

25

30

35

In einer bevorzugten Ausbildung gemäß Anspruch 5 ist stromab hinter dem jeweils letzten Abgaskatalysator ein Oxidationskatalysator angeordnet.

5 In einer weiteren Ausgestaltung gemäß Anspruch 6 ist unmittelbar hinter der Reformierungseinheit in Hauptströmungsrichtung des Abgases ein Drei-Wege-Katalysator angeordnet.

In einer anderen vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung nach Anspruch 7 ist im Hauptabgasstrom stromab der Reformierungseinheit der mindestens eine Abgaskatalysator angeordnet, der bevorzugt ein DENOX-Katalysator ist. Der DENOX-Katalysator kann beispielsweise als Trägermaterial Zeolith, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder Perowskit enthalten, als katalytisch aktive Komponente z.B. Pt, Cu oder andere geeignete Metalle.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung nach Anspruch 8 ist vor oder hinter dem DENOX-Katalyator ein  $NO_X$ -Speicherkatalysator angeordnet.

Das Verfahren zum Betreiben einer Abgasnachbehandlungseinrichtung gemäß Anspruch 11 erlaubt eine Reduzierung von
Stickoxiden in Abgasen von Kraftfahrzeugen durch Reduktion an
einem Katalysator, in dem Wasserstoff zugeführt wird, wobei
der für die Stickoxid-Reduktion benötigte Wasserstoff an Bord
des Kraftfahrzeugs durch Wasserdampfreformierung, partielle
Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Mischformen davon
erzeugt wird. Hierbei wird erfindungsgemäß die Reformierung
direkt im Hauptabgasstrom eines Verbrennungsmotors durchgeführt. Der für die Reformierung notwendige Wasserdampf und
Restsauerstoff stammt bevorzugt aus dem Abgas.

In einer Ausgestaltung des Verfahrens gemäß Anspruch 12 wird die Temperatur der Reformierungseinheit über das Luft/Kraftstoffverhältnis eingestellt, wobei die aktuelle Sauerstoffkonzentration im Abgas mit Hilfe einer Breitbandlambdasonde ermittelt wird.

In einem Verfahren nach Anspruch 13 wird erfindungsgemäß die Reformierungseinheit bei einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 <  $\lambda$  < 1,0 betrieben.

5

Ferner wird gemäß einer Weiterbildung des Verfahrens nach Anspruch 14 eine dem Reformierungsreaktor zugeführte Kraftstoffmenge innermotorisch, durch eine Sekundäreinspritzung und/oder durch eine Kombination aus beidem eingestellt.

10

15

20

Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Ansprüchen und der Beschreibung hervor. Insbesondere ergeben Vorteile durch geeignete Kombination bzw. Integration von verschiedenen Katalysatorkomponenten wie nachstehend erläutert.

2!

Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, dabei zeigen in beispielhafter und schematischer Weise:

30

Fig. 1 eine Blockdiagrammdarstellung einer Abgasnachbehandlungsvorrichtung im Vollstrom, die hintereinandergeschaltet eine Reformierungs-/Partikelfiltereinheit, einen NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator und SCR-Katalysator aufweist,

٥ (

35

Fig. 2 eine Blockdiagrammdarstellung einer Abgasnachbehandlungsvorrichtung im Vollstrom, die hintereinandergeschaltet eine Reformierungs-/Partikelfiltereinheit und einen integrierten Abgaskatalysator mit NOxSpeicherkatalysator- und SCR-Katalysator-Funktion aufweist,

- Fig. 3 eine Blockdiagrammdarstellung einer Abgasnachbehandlungsvorrichtung im Vollstrom, die hintereinandergeschaltet eine Reformierungs-/Partikelfiltereinheit,
  einen Drei-Wege-Katalysator, einen NO<sub>X</sub>-Speicherkatalysator und einen SCR-Katalysator aufweist,
- 10 Fig. 4 eine Blockdiagrammdarstellung einer Abgasnachbehandlungsvorrichtung im Vollstrom, die hintereinandergeschaltet eine Reformierungs-/Partikelfiltereinheit und einen HC-DENO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator aufweist.
- Die Abgasnachbehandlungseinrichtung von Fig. 1 beinhaltet in 15 Abgasströmungsrichtung hinter einer Brennkraftmaschine (nicht dargestellt) im Vollstrom des Abgasstrangs 4 nacheinander eine Reformierungseinheit 1, die gleichzeitig als Partikelfilter wirkt, einen  $NO_x$ -Speicherkatalysator 2 und einen SCR-Katalysator 3 als abgasreinigende Komponenten. Eine nicht nä-20 her dargestellt Steuereinheit dient zur Steuerung der Brennkraftmaschine, bei der es sich bevorzugt um einen Dieselmotor handelt, und der Abgasnachbehandlungseinrichtung. Des Weiteren können nicht weiter dargestellte Temperatursensoren,  $NO_{X^{-}}$ Sensoren, Lambdasonden, eine Einrichtung zur Zufuhr von Se-25 kundärluft und Drucksensoren an geeigneten Stellen des Abgasstrangs 4 angeordnet sein. Eine Einrichtung zur nachmotorischen Zufuhr von Reduktionsmittel 5, auch als Sekundäreinspritzung bezeichnet, ist stromauf der Reformierungseinheit 1 30 angeordnet.

Die Brennkraftmaschine liefert Abgas, das unter anderem  $NO_X$ , Partikel, CO und HC als unverbrannte Kohlenwasserstoffe enthält. Im Magerbetrieb ( $\lambda$ >1) verhält sich die Reformierungs-

10

15

20

25

30

einheit 1 wie eine normaler Oxidationskatalysator und CO und  ${
m HC}$  werden zu  ${
m CO_2}$  und  ${
m H_2O}$  oxidiert. Die im Abgas vorhandenen Partikel werden im der gleichzeitig als Partikelfilter wirkenden Reformierungseinheit 1 zurückgehalten. Ein Teil der im Partikelfilter angesammelten Rußpartikel wird durch Reaktion mit NO2 oxidiert, wobei NO2 zu NO reduziert wird. Falls nach dem NOx-Speicherkatalysator 2 noch Stickoxide im Abgas enthalten sein sollten, so liegen diese meist in Form von NO Nitrat  $NO_{x}$ als wird Magerbetrieb vor. Speicherkatalysator 2 gespeichert. Die Reformierungseinheit 1 liefert im Fettbetrieb ( $\lambda$ <1) ein CO und  $H_2$ -haltiges Synthesegasgemisch mit einem verringerten HC-Gehalt. Im Fettbetrieb wird dann eingelagertes  $NO_{\boldsymbol{x}}$  desorbiert und mit Synthesegas bzw. CO und/oder HC zu  $N_2$  reduziert. Daneben wird noch Ammoniak gebildet nach der Gleichung 3,5 $H_2$  +  $NO_2$   $\rightarrow$   $NH_3$  +  $2H_2O$ . Diese  $\mathrm{NH_3}$  kann direkt das auch im Fettbetrieb entstandene  $\mathrm{NO_X}$ an der nachfolgenden SCR-Stufe 3 nach der Gleichung 4NH3 +  $3NO_2 \rightarrow 3,5N_2 + 6H_2O$  reduzieren. Überschüssiger Ammoniak wird im SCR-Katalysator 3 adsorptiv abgespeichert. Dadurch kann  $\label{eq:continuous_continuous_continuous} vorhandenes \ \mbox{NO}_{x} \ \mbox{bereits im Magerbetrieb teilweise umgesetzt}$ werden. Hierdurch können die Magerphasen verlängert werden mit dem Vorteil der Kraftstoffeinsparung und einer Verbesserung des Alterungsverhaltens des  $NO_X$ -Speicherkatalysator 2. Optional kann nach der Reformierungseinheit und vor dem  $NO_{X^{-}}$ Speicherkatalysator 2 eine Abgasrückführung (nicht dargestellt) vorgesehen sein. Damit kann im Fettbetrieb Reformat der motorischen Verbrennung zugeführt werden. Dies führt zu einer Verminderung der Rohemissionen und verringert gleichzeitig den Kraftstoffverbrauch. Die Temperaturregelung der Reformierungseinheit 1 erfolgt im Fettbetrieb durch eine Variation des Lambdas. Für einen schnellen Kaltstart kann die Reformierungseinheit mit einer Beheizungsfunktion (z.B. elektrisch, Flammglühkerze etc.) versehen sein.

15

20

25

30

Optional kann auch die Reihenfolge von  $NO_X$ -Speicherkatalysator 2 und einen SCR-Katalysator 3 als abgasreinigende Komponenten miteinander vertauscht sein, mit der Folge, dass die Reduktion von  $NO_X$  am SCR-Katalysator 3 statt mit  $NH_3$  mit  $H_2$  bzw. Reformat stattfindet.

Ein beiden Versionen nachgeschalteter Oxidationskatalysator mit Sauerstoffspeicherfunktion setzt die bei der Umschaltung von Mager- auf Fettbetrieb noch übriggebliebenen Kohlenwasserstoff mittels eingespeichertem  $O_2$  um. Dem Oxidationskatalysator kann noch eine nicht dargestellte Einrichtung zur Zufuhr von Sekundärluft vorgeschaltet sein.

 ${\tt Um}$  an den abgasreinigenden Komponenten, insbesondere am  ${\tt NO}_{x-}$ Speicherkatalysator 2 und am SCR-Katalysator 3, ausreichende Temperaturen auch bei Niedriglastbetrieb und damit eine bestmögliche NO<sub>x</sub>-Minderung zu erzielen, können Heizmaßnahmen angewendet werden. Diese können innermotorisch sein, z.B. eine Spätverlegung der Haupteinspritzung oder Nacheinspritzung in den Brennraum, oder auch nachmotorisch durch Zufuhr von Reduktionsmittel vor der Reformierungseinheit 1 zur Exothermieerzeugung, sofern der NOx-Speicherkatalysator 2 eine ausreichende Temperatur zur Umsetzung des Reduktionsmittels erreicht hat. Die Abgasleitung kann ferner thermisch isoliert sein, um Wärmeverluste aus dem Abgas zu minimieren. Beispielsweise kann eine Luftspalt-Isolation verwendet werden. Weitere Maßnahmen zur Erhöhung der Abgastemperatur können sein: Erhöhung der Leerlaufdrehzahl, Verlängerung der Nachglühzeit, Zuschalten zusätzlicher elektrischer Verbraucher oder eine Erhöhung der AGR-Rate. Die oben genannten Maßnahmen können beispielsweise durch eine Steuereinheit zur Steuerung von Motor bzw. Abgasreinigungskomponenten in Abhängigkeit der eingehenden Temperatur-Signale oder mittels Modell gesteuert sein. In der Steuereinheit sind beispielsweise Modelle für

10

15

20

25

30

NOx-NO<sub>x</sub>-Speicherverhalten des  $NO_X$ -Rohemission, das NOx-NH<sub>3</sub>-Bildung amdie Speicherkatalysators 2, im SCR-NH<sub>3</sub>-Speicherung und die Speicherkatalysator 2 Katalysator 3 hinterlegt, in denen u.a. die Kriterien für eine NSK-Regeneration festgelegt sind. Auf Basis verschiedener Sensorsignale kann eine Adaption der Modelle an den aktuellen Alterungszustand der Katalysatoren erfolgen.

In regelmäßigen Abständen sind thermische Regenerationen der auch als Partikelfilter wirkenden Reformierungseinheit 1 not-wendig, damit sich durch die Rußablagerungen nicht der Durchflußwiderstand erhöht und damit die Motorleistung herabgesetzt wird. Die Rußschicht wird abgebrannt, wobei sich aus dem Ruß CO<sub>2</sub> und Wasserdampf bildet. Zur Rußverbrennung sind normalerweise Temperaturen oberhalb von 550°C erforderlich. Mit einem katalytisch ausgelegten Rußfilter gelingt es jedoch, die Rußzündtemperatur in den Bereich unter 400°C zu senken. Die Reaktion läuft ähnlich wie beim CRT-System ab, d.h. es wird NO zu NO<sub>2</sub> umgewandelt, das mit dem Ruß reagiert. Zur Aufheizung des Partikelfilters 1 kann beispielsweise die nachmotorische Zufuhr von Reduktionsmittel genutzt werden.

Das in Fig. 2 dargestellte Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von demjenigen der Fig. 1 darin, dass die Abgasreinigungskomponenten NO<sub>X</sub>-Speicherkomponente 2 und der im Vollstrom nachfolgend angeordnete einen SCR-Katalysator 3 zu einem integrierten Abgaskatalysator 6 zusammengefasst sind. Dies hat den Vorteil, dass der Temperaturabfall in der Abgasleitung der bei hintereinandergeschalteten Katalysatoren auftritt, bei einer integrierten Lösung entfällt. Vorteilhaft ist in jedem Fall, dass durch diese Maßnahme der Bauraumbedarf erheblich reduziert ist. Außerdem erreichen beide funktionelle Komponenten nach dem Kaltstart sehr schnell die erforderliche Betriebstemperatur, so dass keine zusätzlichen Heizmaßnahmen erforderlich sind, die eine Erhöhung des Kraft-

15

20

stoffverbrauchs zur Folge hätten. Im integrierten Stickoxidspeicher- und SCR-Katalysator wird ein wesentlicher Teil der im Abgas enthaltenen Stickoxide zwischengespeichert, ein übriger Teil durch dort zwischengespeicherten Ammoniak reduziert. Auch hier kann ein Oxidationskatalysator mit Sauerstoffspeicherfunktion mit einer diesem Katalysator vorgeschalteten Einrichtung zur Zufuhr von Sekundärluft nachgeschaltet sein.

Der in integrierter Form vorliegende Abgaskatalysator kann generell in Form eines als Vollextrudates ausgeführten Wabenkörpers vorliegen; das heißt, die Komponenten des Katalysators werden zu einer extrudierfähigen Masse verarbeitet und dann zu Wabenkörpern extrudiert. Ein solcher Katalysator besteht durchgehend aus Katalysatormasse und wird daher auch als Vollkatalysator bezeichnet. Im vorliegenden Fall kann die SCR-Katalysatorkomponente 3 zu einem Wabenkörper extrudiert sein und die  $NO_x$ -Speicherkatalysatorkomponente 2 in Form einer Beschichtung auf die Wände der Strömungskanäle aufge-Techniken sind dem bracht sein. Die hierfür anzuwendenden Fachmann bekannt. Der  $NO_X$ -Speicherkatalysator 2 und der SCR-Katalysator 3 können jedoch auch in Form einer Beschichtung auf die Wände der Strömungskanäle von katalytisch inerten Tragkörpern in Wabenform aufgebracht sein. Die inerten Tragkörper bestehen bevorzugt aus Cordierit. In einer weiteren 25 werden die Katalysators Ausführungsform des Speicherkatalysatorkomponente 2 und SCR-Katalysatordie komponente 3 in zwei separaten Schichten auf den inerten  $NO_{X}$ bevorzugt aufgebracht, wobei Speicherkatalysatorkomponente 2 in der unteren, direkt auf 30 die SCRund liegenden Schicht Tragkörper Katalysatorkomponente 3 in der oberen Schicht angeordnet ist, welche direkt mit dem Abgas in Kontakt tritt.

10

15

20

25

30

Der in Fig. 1 bereits beschriebenen Abgasnachbehandlungseinheit mit einer Reformierungseinheit 1, die gleichzeitig als Partikelfilter wirkt, einem  $NO_X$ -Speicherkatalysator 2 und einem SCR-Katalysator 3 als abgasreinigende Komponenten zeigt als weitere Ausführung in dem Beispiel von Fig. 3 einen di-2 vorgeschalteten NSK-Katalysator Katalysator (TWC) 7. Dieser fungiert zum einen als zusätzlicher NH3-Erzeuger, indem er mit dem von der Reformierungseinheit 1 gelieferten  $H_2$  bzw. Reformat zur Reduktion von Stickoxiden beiträgt, zum anderen ist er aufgrund seiner Sauerstoffspeicherfunktion in der Lage, unverbrannte Kohlenwasserstoff aufzuoxidieren und trägt somit zu einer merklichen Effektivitätssteigerung des SCR-Katalysators 3 bei. Auch in diesem Ausführungsbeispiel kann der SCR-Katalysator 3 dem  ${
m NO}_{x} ext{-Speicherkatalysator}$  2 vorgeschaltet sein, so daß der TWC-Katalysator 7 dem SCR-Katalsyator vorgeschaltet ist. In einer Komponenten beiden können die weiteren Variante Katalysator 3 und  $NO_x$ -Speicherkatalysator als integrierter Abgaskatalysator 6 ausgeführt sein, denen der TWC-Katalysator 7 vorgeschaltet ist.

Fig. 4 zeigt eine weitere Variante einer Abgasnachbehandlungseinrichtung, in der hinter der Reformierungseinheit 1 ein HC-DENOX-Katalysator 8 im Vollstrom des Abgasstrangs nachgeordnet ist. Er ersetzt die Variante "NSK-Katalysator mit nachgeordnetem SCR-Katalysator", wobei er die Stickoxidreduktion mittels HC katalysiert. Um den Umsatz von Stickoxidden noch zu maximieren, kann unmittelbar vor oder hinter dem HC-DENOX-Katalysator ein NO<sub>X</sub>-Speicherkatalysator 2 angeordnet sein.

10

DaimlerChrysler AG

Ulla Bonn 28.03.2003

#### Patentansprüche

- 1. Abgasnachbehandlungseinrichtung an Bord eines Kraftfahrzeuges, umfassend eine Reformierungseinheit (1) zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserdampfreformierung, partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Mischformen davon und mindestens einen Abgaskatalysator, wobei der für die Reformierung notwendige Wasserdampf und Restsauerstoff bevorzugt aus dem Abgas stammt, dad urch gekennzeinheit (1) direkt im Hauptabgasstrom (4) eines Verbrennungsmotors angeordnet ist.
- Abgasnachbehandlungseinrichtung nach Anspruch 1, qekennzeichnet, dadurch dass im Hauptabgasstrom (4) stromab der Reformierungsein-15 heit (1) der mindestens eine Abgaskatalysator angeordnet ist, der bevorzugt ein  $NO_x$ -Speicherkatalysator (2) ist, welcher bei Durchströmung mit magerem Abgas dem Abgas Stickoxide durch Speicherung entzieht und bei Durchströmung mit reduzierendem Abgas durch Reduktion der gespeicherten Stickoxide  $N_2$  erzeugt und weiterhin stromab des  $NO_x$ -Speicherkatalysators (2) mindestens ein weiterer Abgaskatalysator angeordnet ist, der bevorzugt ein SCR-Katalysator (3) ist, welcher im Abgas enthaltene Stickoxide unter Verwendung von NH3, welches mittels Stickoxid-25 speicherkatalysator erzeugt wurde, reduziert.
- Abgasnachbehandlungseinrichtung nach Anspruch 1,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass im Hauptabgasstrom (4) stromab der Reformierungseinheit (1) der mindestens eine Abgaskatalysator angeordnet ist, der bevorzugt ein SCR-Katalysator (3) ist, welcher

im Abgas enthaltene Stickoxide unter Verwendung von  $NH_3$ , welches mittels Stickoxidspeicherkatalysator erzeugt wurde, reduziert und weiterhin stromab des SCR-Katalysators (3) mindestens ein weiterer Abgaskatalysator angeordnet ist, der bevorzugt ein  $NO_X$ -Speicherkatalysator (2) ist, welcher bei Durchströmung mit magerem Abgas dem Abgas Stickoxide durch Speicherung entzieht und bei Durchströmung mit reduzierendem Abgas durch Reduktion der gespeicherten Stickoxide  $N_2$  erzeugt.

10

15

5

- 4. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach Anspruch 1, dad urch gekennzeich net, dass im Hauptabgasstrom (4) stromab der Reformierungseinheit (1) der mindestens eine Abgaskatalysator angeordnet ist, wobei der Abgaskatalysator die Funktionen eines NOx-Speicher- und SCR-Katalysators (6) aufweist.
- 5. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
- dadurch gekennzeichnet,
  dass stromab hinter dem jeweils letzten Abgaskatalysator
  ein Oxidationskatalysator angeordnet ist.

25

6. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass unmittelbar hinter der Reformierungseinheit in
Hauptströmungsrichtung des Abgases ein Drei-WegeKatalysator (7) angeordnet ist.

30

35

7. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach Anspruch 1, dad urch gekennzeich net, dass im Hauptabgasstrom (4) stromab der Reformierungseinheit (1) der mindestens eine Abgaskatalysator angeordnet ist, der bevorzugt ein DENOX-Katalysator (8) ist.

10

30

- 8. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach Anspruch 7, dad urch gekennzeich hnet, dass vor oder hinter dem DENOX-Katalyator (8) ein  $NO_X$ -Speicherkatalysator (2) angeordnet ist.
- 9. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass nach der Reformierungseinheit (1) eine Abgasrückführung vorgesehen ist.
- 10. Abgasnachbehandlungseinrichtung nach einem der Ansprüche
  1 bis 9,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass die Reformierungseinheit (1) als katalytisch aktiver
  Rußpartikelfilter ausgebildet ist.
- 11. Verfahren zum Betreiben einer Abgasnachbehandlungseinrichtung nach Anspruch 1 zur Reduzierung von Stickoxiden
  in Abgasen von Kraftfahrzeugen durch Reduktion an einem
  Katalysator unter Zuführung von Wasserstoff, wobei der
  für die Stickoxid-Reduktion benötigte Wasserstoff an Bord
  des Kraftfahrzeugs durch Wasserdampfreformierung, partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Mischformen davon erzeugt wird, wobei der für die Reformierung
  notwendige Wasserdampf und Restsauerstoff aus dem Abgas
  stammt, dadurch gekennzeich aus dem Abgas
  stammt, dadurch gekennzeich (4) eines
  Verbrennungsmotors durchgeführt wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass die Temperatur der Reformierungseinheit (1) über das
  Luft/Kraftstoffverhältnis eingestellt wird, wobei die aktuelle Sauerstoffkonzentration im Abgas mit Hilfe einer
  Breitbandlambdasonde ermittelt wird.

- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dad urch gekennzeichnet, dass die Reformierungseinheit (1) bei einem Luft/Kraftstoffverhältnis im Bereich von etwa 0,5 <  $\lambda$  < 1,0 betrieben wird.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass eine der Reformierungseinheit (1) zugeführte Kraftstoffmenge innermotorisch, durch eine Sekundäreinspritzung (5) und/oder durch eine Kombination aus beidem eingestellt wird.

5

DaimlerChrysler AG

Ulla Bonn 28.03.2003

#### Zusammenfassung

Die erfindungsgemäße Abgasnachbehandlungseinrichtung mit einer Reformierungseinheit zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserdampfreformierung, partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen und/oder Mischformen davon zeichnet sich dadurch aus, dass die Reformierungseinheit direkt im Hauptabgasstrom eines Verbrennungsmotors angeordnet ist. Der für die Reformierung notwendige Wasserdampf und Restsauerstoff stammen bevorzugt aus dem Abgas. Die Bereitstellung der erforderlichen Reduktionsmittel besteht darin, die vorwiegend mager betriebene Verbrennungseinrichtung, deren Abgas nachbehandelt wird, kurzzeitig auf Fettbetrieb umzustellen, wodurch eine Reformierung mittels erfindungsgemäßem Reformierungsreaktor mit den im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffen ermöglicht wird.

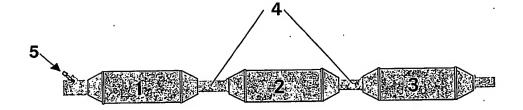


Fig. 1



Fig. 2

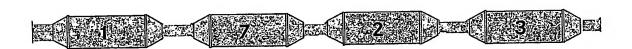


Fig. 3



Fig. 4